

とくである。

試料 2g を Ni ルツボにはかりとり、 $\text{Na}_2\text{O}_2$  20g を入れよく混和したのち、電気マッフル炉中で加熱溶解する。温水 100mg 中に融塊をルツボごと入れ内容物を溶出する。ルツボを取り出したのち、約 2mn 煮沸して過剰の  $\text{Na}_2\text{O}_2$  を分解する。冷却後溶液を沈澱とともに 200 ml メスフラスコへ入れ、標線まで水を加える。このうちより適当に分液して S および  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  を吸光光度法によつて定量するのであるが、S の場合は、静置して沈澱が沈降したならば、乾燥口紙で口過して、濾液から 10~20 ml を 50 ml メスフラスコに正確に分取する。これに  $\text{Fe}^{3+}\text{-HClO}_4$  溶液（電解鉄 5g を  $\text{HCl}(1+1)$  で分解したあと、少量の  $\text{HClO}_4$  を加え加熱蒸発しほとんど乾固させる。これに水 20 ml を加え塩類を溶解したのち 60%  $\text{HClO}_4$  を加えて 500 ml としたもの。）30 ml を正確に加える。Cr を含有する場合は 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  1~2 滴を加えて Cr を還元する。つぎに水を加えて標線に合せる。液温を  $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$  とし、空実験液（全操作について試薬のみを試料と同様に処理したもの。）を対照として、380m $\mu$  における吸光度を測定し、あらかじめ作製してある検量線より S 量を求める。

Cr の場合は、同じく 200 ml メスフラスコ中の溶液を乾燥口紙で口過して、口液から適当量分取し、Cr が多量の場合は  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  の 380m $\mu$  における吸収を測定する方法により、また Cr が少量の場合はジフェニールカルバジッド法により、それぞれ吸光光度定量するのであるが、これは前々回報告した砂鉄およびチタン鉄鉍中の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  定量法とほぼ同様であるから詳細は省略する。

#### V. $\text{P}_2\text{O}_5$ の定量

$\text{P}_2\text{O}_5$  は T.Fe,  $\text{TiO}_2$  その他の定量に供した、250 ml メスフラスコ中の溶液から 1 部を分取してモリブデン青法によつて吸光光度定量する。これも砂鉄およびチタン鉄鉍中の  $\text{P}_2\text{O}_5$  の定量法に準じておこなうので、分析操作の詳細は省略する。

#### VI. 結 言

塩基性鋼滓の化学分析法について研究し、1人の作業員が数試料につき分析をおこなつて、2~3hの短時間で全分析が完了することのできる、簡易迅速な分析法を確立することができた。

すなわち、T.Fe,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MnO, CaO および MgO はサリチル酸、および  $\alpha$ ピリジル- $\beta$ アゾアゾナフトールを指示薬として EDTA 標準液で滴定して 1 試料から連続的に定量した。 $\text{SiO}_2$  は重量法によつた。FeO および  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  はサリチル酸を指示薬として EDTA 標準液

で滴定し連続的に定量した。 $\text{TiO}_2$  はサリチル酸法、S は硫酸第 2 鉄錯塩法、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  法あるいはジフェニールカルバジッド法、 $\text{P}_2\text{O}_5$  はモリブデン青法によつてそれぞれ吸光光度定量をおこなつた。

### (34) 熔鋼への鉛の溶解と分散について (鉛快削鋼の研究—Ⅷ)

#### On Dispersion and Solution of Lead in Molten Steel.

(Study of leaded free-cutting steels—Ⅷ)

Toru Araki, et alii.

大阪特殊製鋼

工〇荒木 透・工 小柳 明

工 山上喬夫・工 大橋久道

#### I. 緒 言

本研究系においては、特殊鋼に 0.1~0.2% 程度の Pb を微細に分散せしめた鉛快削鋼を対象として来た。この鋼中に分散した鉛系介在物は前述のごとく、単独または他の非金属介在物と複合して存在している。鋼塊中の分布鉛粒子を均一にする製造技術上の問題は本鋼種にとつて一番の難点である。

1937 年より米国 Inland 社において採られて来た特許製法<sup>2)</sup>は、取鍋下にて噴下する熔鋼に鉛の微粒を lead gun によつて吹着け、注型時の連続的添加によつて鉛を一定割合にて、鋼塊中に分散させる方法である。この実施面では、鉛は熔解中に捲き込まれつつ一部は蒸散し一部は溶和分散するもので歩留りは 50~70% 程度とされ、含量としては Pb 0.35% または以上も可能である。

特殊鋼としての用途に対しては、各鋼塊より一々発汗テストによつて大粒の鉛疵や重量偏析を検し底部から切捨除去をおこなつて用途に供するが、添加管理不十分の時は鉛による線状疵（レッドマーク）に悩まされる。

私共のおこなつた製品々質ならびに製法の改良研究の主題は鉛の重量偏析の無く、また大粒鉛による鉛疵を避けることであつて、得られるものは鉛粒子として 2 ミクロン程度のものを分布の中心とすることを狙つた。

当社の製造法の基本は昭和 28 年に得た日本特許にあるが、分散度および均質性の高い鉛分散鋼を得る手段については最近 3 年来米国においても考案実施されていることが文献に見える。原理は同様と見られる<sup>3)</sup>。

#### II. 分散方式の比較

前述の米国法は一種の振蕩法によるエマルジョン（乳

濁液) 製法を狙っている。細かい鉛粒と取鍋下の熔鋼の温度および条件(強烈な攪拌)によつて鋼にほぼ不溶性とされる鉛を分散してエマルジョンとする。分散状態の変動を避けるためには蒸散の激しいあまり高い温度は用いないで機械的に歩留りよく混和することを重点としている。歩留りを比較的高く保つには 0.2~0.25% Pb を狙うとされる。鉛のエマルジョンの粒子はかなり粗粒(5~10 ミクロン以上)のものは成長する確率が大きく 2~5 t の大型鋼塊における重量偏析によつて 100 ミクロン以上の大型鉛粒子もかなりの頻度を有する。

当社は溶液析出法による分散を主眼としている。一例として取鍋などにて一旦約 0.15% Pb の溶液として滓カバー後鋳込む方法を探ることもできる。したがつてこの手段によつては、ある比較的高温度で熔鋼の溶解し得る限度までの鉛含量のものを得るにすぎないが、特殊鋼としての実用上有効な Pb 0.2% 前後までの微細均一な分散系を鋼塊の凝固組織として得ることができる。

以上二法はそれぞれ特長を有するが日本の特殊鋼の生産技術上の立場からは、種々の点において第二法が有利である。得られる製品の品位品質に関しては、すぐれた分散度のものを容易に得ることは前報に報じた<sup>1)</sup>。

### III. 鉄、鋼への鉛の溶解量について

Tamman<sup>2)</sup> 他によれば 1527°C 以下の鉄中の鉛溶解は事実上 0 である。融鉄中への鉛溶解も一応実用上 0 と考えている人が多い。

筆者の実験および現場現象の観察によれば 1550°C 以下での低炭素鋼中の鉛溶解量は微量で 0.05% の程度と考え、1570~1600°C 以上にいたつて 0.12~0.21% の溶解を可能とする。

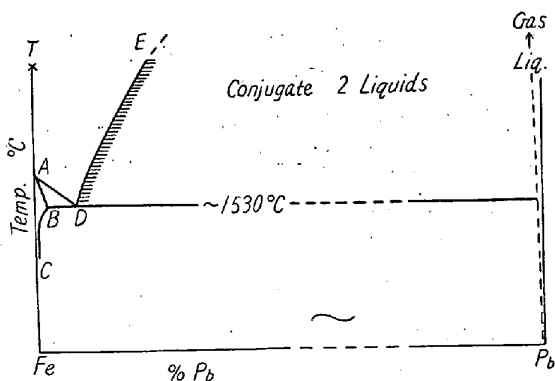


Fig. 1. Schematic diagram of Fe-Pb (Partly enlarged)

模式的には Fig. 1 のごとくで Fe-FeO, Ni-Pb, Mn-Pb などの系の鉄側と相似の状態図を考えることができる。

図の B, D は 0.01% の程度以下で凝固一次組織中へ

の鉛の超微粒の析出と関連あるものと見られる。

図の D, E は温度傾斜がはなはだしい小試料によつて攪拌を供わないで鉛粉を熔鋼に溶解すると 1600°C 強にて Pb 0.21% 前後に含有量の安定を得る。これ以上の温度では蒸散量が急増するが理論的に溶解限度は増す。

以上のことから高温にて溶解した鉛は凝固前の鋼湯までに過飽和に過冷し漸次非金属介在物などを核として析出しつつ凝固組織中に介在するにいたると考えられる。

比較的低温における激しい攪拌混和をおこなうと一部は溶解するとともに分散して鉛粒はある粒度分布をなして浮游する。安定度は鉛蒸気圧の高揚を別とすれば高温ほど高い含量の鉛を綜合するエマルジョンを得る。

一方エマルジョンの冷却過程では溶解限低下による粒の成長がおこなわれやすい。したがつて得られる鋼塊中における鉛粒の分散度は低く特に含量が 0.3~0.5% と多いほど粗となる傾向を有する。

### IV. 乳濁液安定度への要因について

(1) 溶鉄の鉛乳濁液については界面張力についての物理化学的考察の結果、界面のエネルギーの程度は低位のものであると考える。しかし超微粒のものは高分在のために存在し得ず鉛粒子 1~2 ミクロンのものが生じやすく、判断される。(数式略)。

さらに分散粒子の凝集は同一のレベルでは確率的に高温、高含量のものほど早い ( $P = e^{-V/RT}$ )。

低含量のエマルジョンは安定度が高い。特に低温度では、恒温での凝集が促進し難い。

以上のことを判断する基として鉄液と鉛液相との界面エネルギーを検討する必要がある。

(2) 鉄液および液鉛の自由面での表面張力値はほぼつぎの二式によつて表現し得る。

$$\text{Fe: } \gamma = 2100 - 0.5 T \quad (\text{Etvös-Guldberg より導出の近似式 } 1550 \sim 1700^\circ\text{C})$$

$$\text{Pb: } \gamma = 444 - 0.077 (T - 600) \quad (\text{実験式})$$

いずれも単位 dyne/cm

いずれによるも  $\gamma$  は当然温度上昇によつて低下する。

鋼の表面張力は C, O, S, Si, P, Sn などの不純物によつていちじるしく低下する。

今二液相間の界面張力は両相が完全に潤し合う条件下において、相互に飽和し合った時の表面張力の差に等しい場合が Antonov's law として知られており、界面に複雑な相互作用が無ければ良く成立する。

珪酸系の熔滓と鋼との界面張力に関する文献などによ

れば、相互に溶解性のほとんどない状態で、完全湿潤では無いが表面張力の差たる 700 dyne/cm にほぼ等しい界面張力を示しており、溶滓は微粒のエマルジョン状とはならない。さらにこれに塩基性元素や C, S などの影響によりいちじるしく界面張力を下げた場合は 10 dyne/cm 程度にて分散系を生じやすくなることが報告されている。

鉛の鋼中溶解限が事実上 0 であるとすれば、界面に異常現象の無い限り上式の表面張力の差たる 650 dyne/cm より大差の無い数値を採るはずである。これは分散粒子 (1~2 ミクロン) の存在を説明することはできない。

Emulsoid の安定度は構成微粒の熱力学的ポテンシャルから判断することができる。すなわち

$$F_d - F_\infty = \kappa \gamma_i / d$$

$F_d$ : 直径  $d$  の粒子の統計的ポテンシャル

$F_\infty$ : 平面液の時のポテンシャル

$\gamma_i$ : すなわち界面張力 (エネルギーとしては erg/cm<sup>2</sup>)  
大なる時  $d$  は小なる微粒の分散系のポテンシャルは高位の不安定のものとなる。

Pb (粒)-Fe 系の界面エネルギーは平凡な不溶性の 2 液 (例えば鋼浴-酸性滓のごとき) と異つて、一時的にも 10 erg/cm<sup>2</sup> 以下の程度の低位のものとして判断することができる。

鉄の凝固点付近における鉛液の固鉄相への付着現象を観察すると、 $\theta = 0$  すなわち拡張湿潤の境にある。これから界面エネルギーの低いことを推論することもできる。

以上の現象は鉛が 0.0×% の程度以上鋼浴中に溶解することより説明することができる。

酸化物硫化物との複合鉛粒は鋼浴との比重差が少なく沈降分離を阻げ分散しやすい。

(3) 鋼浴の粘性も分散系と関連が大きい。

脱酸の徹底や Al, Cr などは湯の粘性を高める。さらに凝固点付近での鋼の粘性係数はいちじるしく増加する。これらの因子は鉛粒子の沈降分離を阻んでエマルジョンの安定を助ける。

鋼の 1600°C 辺以下での粘性によれば、10 ミクロンの鉛粒子の沈降速度は 3.4 mm/mn 以下に計算される。

(4) 以上の考察から 1550°C 辺より鋼凝固にいたる間に鉛粒子が分散系にあれば、一応の安定度を示して比較的大粒のものの凝集分離はあまり急でないと考えられる。

さらに高温では溶解鉛が基を成すごとくすることによ

つて、冷却時の粒子成長を阻むことができる。この限界は重要なものであると考えられる。

#### 文 献

- 1) 荒木他, 鉄と鋼, 1958, 44 No. 9, p. 1097
- 2) R. Hoover, Steel, 1954, Oct. 15; 荒木, 特殊鋼 1955, 2~3 月, p. 19
- 3) Tamman u.a., Z. anorg Chemie, 1907 u. 1930,
- 4) J. Thurman, Tr. of ASM 1958, Vol 50 p. 226
- 5) W. Phillip Iron Age 1957 Aug. 15, p. 102  
Iron Age 1957 Mar. 14, p. 138

### (35) 電気炉製鋼作業における二、三の改善について

Some Improvements on the Steel-Making Practice with an Electric High-Frequency Induction Furnace and an Arc Furnace.

Tsugio Kamoshida.

石川島重工業, 第三工場 工 鴨志田 次男

#### I. 高周波誘導電気炉熔鋼温度測定のためのバーテスト

高周波誘導電気炉内の熔鋼温度を測定するのに光高温計を用いると熔鋼面より絶えず発生する薄煙のため測定が困難であり、また鋼種によつては輻射率が変つて来る不便があり、浸漬式高温計による場合は数回の測定に消耗品の費用もかさむ。

丸鋼を熔鋼中に浸漬してその熔断するまでの時間を測つて熔鋼温度を推定するいわゆるバーテストは簡便なので現場作業にはしばしば用いられているが、温度と熔断時間との関係を明らかにした報告は少ない。谷山氏は 12 mm φ の丸鋼を用い温度-時間の関係を直線で示しているが、どの程度の誤差でこの関係を使用できるか不明であり、また光高温計で測温したものであろうから測定点のバラッキも相当大きいと考えられる。

筆者は 5 mm φ のガス熔接棒を用い熔鋼温度は浸漬式高温計で測定して、熔鋼温度と丸鋼の熔断時間との関係を求めた (Fig. 1)。曲線の右側ではバーは熔断し、左側では熔断しない。この図によれば、ストップウォッチで時間を測りながら一定時間バーを熔鋼中に浸して引上げバーが熔断したときはその時間に相当する温度以上に熔鋼の温度があることがわかる。また浸漬時間を変えて数回この方法をくりかえせば熔鋼温度を推定できる。